

拒絶理由通知書

Office Action

特許出願の番号	特願2000-183432
起案日	平成17年 1月11日
特許庁審査官	小野寺 務 8118 4J00
特許出願人	東亜合成株式会社 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

A. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

・請求項1～4について : 引用文献1

引用文献1には、無水マレイン酸と無水マレイン酸以外のラジカル重合性モノマーとを共重合して得られる共重合物の無水マレイン酸成分に対してラジカル重合性の一価アルコールおよびイミド基を有する1価アルコールを反応させて得られるエステル化物を含有する樹脂組成物が記載されている。（特に、特許請求の範囲及び実施例を参照のこと。）

したがって、本件請求項1～4に係る発明と引用文献1に記載された発明とを比較すると、両者は差異がない。

B. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

・請求項1～4について : 引用文献1

引用文献1については、上記のとおり。

ここで、引用文献1に記載された各原料中から最適のものを選択して使用する程度のことは、当業者が実験により適宜なし得ることにすぎず、それによる効果も格別のものでもない。

引用文献等一覧

1. 特開平07-102027号公報

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野	I P C 第 7 版	C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4 C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
	D B 名	
・先行技術文献		特開昭56-053119号公報 特開2000-309603号公報 特開2000-234045号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせがございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 高分子 審査官 小野寺 務
TEL. 03(3581)1101 内線3455 FAX. 03(3592)6877

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102027

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

C08F290/04
C08F 8/14
C08F222/06
C08L 35/02
C09D 11/10
H05K 3/28

(21)Application number : 05-271188

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

(72)Inventor : YOKOSHIMA MINORU
OKUBO TETSUO
SASAHARA KAZUNORI

(54) RESIN COMPOSITION, RESIST COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition which can give a cured product excellent in the resistances to electroless gold plating and electrolytic corrosion and to obtain a cured product thereof.

CONSTITUTION: The resin composition contains an ester compound obtained by reacting a radical-polymerizable monoalcohol and an imidated monoalcohol with the maleic anhydride component of a copolymer of 10mol% or above maleic anhydride with 90% or below radical-polymerizable monomer other than maleic anhydride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102027

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/04	MRN	7442-4 J		
8/14	MGL			
222/08	MLU			
C 0 8 L 35/02	LHT			
C 0 9 D 11/10	PTR			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-271188	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月5日	(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野2291
		(72) 発明者	大久保 哲男 山口県宇部市大字中野関作92
		(72) 発明者	笹原 敦則 山口県下関市長府安養寺1-17-16

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、レジスト組成物及びその硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】無電解金メッキ耐性、電解腐食耐性に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【構成】無水マレイン酸10モル%以上と無水マレイン酸以外のラジカル重合性モノマー90%以下とを共重合して得られる共重合物(a)の無水マレイン酸成分に対してラジカル重合性の一価アルコール(b)およびイミド基を有する1価アルコール(c)を反応させて得られるエステル化合物(A)を含有することを特徴とする樹脂組成物。レジストインキ組成物及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無水マレイン酸10モル%以上と無水マレイン酸以外のラジカル重合性モノマー90%以下とを共重合して得られる共重合物(a)の無水マレイン酸成分に対してラジカル重合性の一価アルコール(b)およびイミド基を有する1価アルコール(c)を反応させて得られるエステル化物(A)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載のエステル化物(A)を含有することを特徴とするレジストインキ組成物。

【請求項3】請求項1又は請求項2記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物に関する。更に詳しくはプリント配線板製造の際のソルダーレジストや無電解メッキレジスト等に使用できる希アルカリ水溶液で現像が可能でその硬化物は、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、電解腐食耐性等に優れたレジストインキに特に適した樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上等の理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が多用されてきている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由によりソルダーレジストインキ、マーキングインキ等種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられてきたが、かかるスクリーン印刷法によるときは、多くの場合、印刷時のブリード、にじみ、或は、ダレといった現象が発生し、これがために最近のプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応しきれなくなっている。こうした課題を解決するために、ドライフィルム型のフォトレジストや液状フォトルダーレジストが開発されている。ドライフィルム型のフォトレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格である等の問題がある。一方、液状フォトルダーレジストとしては、例えば特開昭60-208337号公報、特開昭61-59447号公報等には、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリル酸との部分反応物を主体とするソルダーレジストインキ組成物が提案されている。しかしながら、これらのイン

キ組成物は、いずれも、現像時に1, 1, 1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、トルエン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用しなければならないため、作業環境や経済性の点で問題があった。又、これら有機溶剤による問題を解決するために希アルカリ水溶液で現像できるものが提案されている。例えば特公平1-54390号公報にはノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応物と多塩基酸無水物の反応生成物を主体とするレジストインキ組成物が開示している。

10 【0004】しかしながら、このレジストインキ組成物は、希アルカリ水溶液での現像を問題なく行うために、ノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応物と多塩基無水物の反応生成物の酸価を比較的に高くしなければならず、特性上、問題であることや溶剤の乾燥時間が短くしなければならないこと、基板にインキ組成物を塗布し溶剤を乾燥後、長く放置すると未露光部分が希アルカリ水溶液で現像した場合、全く現像できなくなったりするため工程上から問題となっている。又、その硬化物は、無電解金メッキ耐性電解腐食耐性等が不十分であり問題である。

【0005】

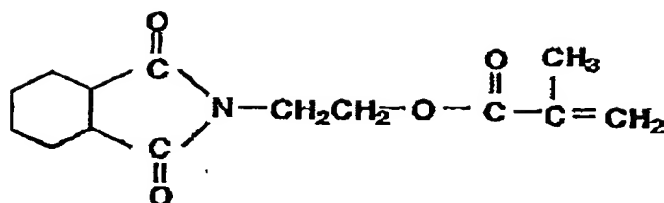
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究した結果、希アルカリ水溶液で容易に現像ができ、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、電解腐食耐性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物を提供することに成功した。

【0006】即ち、本発明は、無水マレイン酸10モル%以上と無水マレイン酸以外のラジカル重合性モノマー90%以下とを共重合し得られる共重合物(a)の無水マレイン酸成分に対してラジカル重合性の一価アルコール(b)およびイミド基を有する1価アルコール(c)を反応させて得られるエステル化物(A)を含有することを特徴とする樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物に関する。

【0007】本発明において無水マレイン酸以外のラジカル重合性モノマーとしては、無水マレイン酸とゲル化せず共重合可能なモノマーであり、無水酸基と反応するエポキシ基、イソシアネート基、水酸基或はアミノ基等の活性基を有しないモノマーである。このようなモノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、

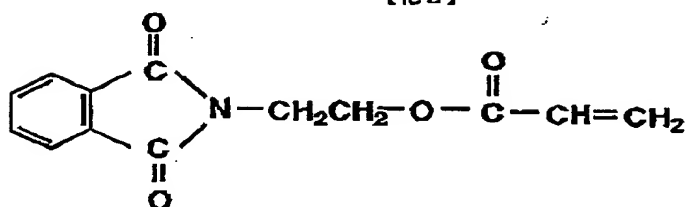
【0008】

【化1】



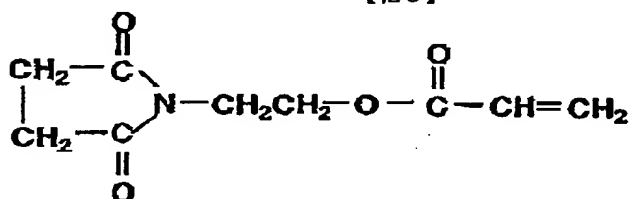
【0009】

【化2】



【0010】

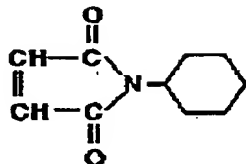
【化3】



【0011】等の（メタ）アクリル酸エステル類、

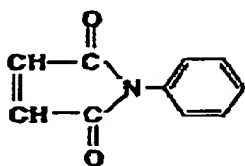
【0012】

【化4】



【0013】

【化5】



【0014】等のマレイミド類、酢酸ビニル等或はこれらの混合物を用いることができるが、得られる組成物の露光現像後の硬度の面からは、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルメタクリレート、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド或はこれらの混合物を主成分とするものを用いるのが好ましい。

【0015】本発明に使用するエステル化物（A）の原料である共重合物（a）は無水マレイン酸10モル%以上と無水マレイン酸以外のモノマー90モル%以下とが共重合されたものである。無水マレイン酸の量が10モ

ル%未満の場合には、露光後、未露光部分の弱アルカリ水溶液への溶解性が低くなるので好ましくない。

【0016】本発明において使用するエステル化物（A）は得られた共重合物（a）の無水マレイン酸成分1モルに対してラジカル重合性の一価アルコール（b）及びイミド基を有する一価アルコール（c）を0.05～0.95モルの割合で反応させて、得たものが好ましい。ラジカル重合性の一価アルコール（b）としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピレン（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル等を用いることができる。また、イミド基を有する一価アルコール（c）としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物とアミノモノエタノール、4-アミノブタノール、アミノベンジルアルコール、2-アミノ-2-メチルプロパノール等の分子中に1個の水酸基を有するアミノ類の等モル量を脱水反応によって得られる水酸基含有イミド化合物等を用いることができる。

【0017】前記（b）成分と（c）成分の使用割合は、（b）成分と（c）成分の総量1モルに対して（c）成分の使用量は0.05～0.5モルが好ましく、特に好ましくは0.1～0.3モルである。

【0018】反応時に、希釈剤として、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシ

レン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、等の反応性単量体類を使用するのが好ましい。反応中の重合を防止するために、重合防止剤（例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等）を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01～1重量%である。反応温度は好ましくは60～150℃である。又、反応時間は好ましくは5～30時間である。このようにしてエステル化合物（A）を得ることができる。

【0019】このようにして得られたエステル化合物

（A）の本発明の組成物に含まれる量は、組成物中10～80重量%が好ましく、特に15～60重量%が好ましい。

【0020】本発明の組成物には、（A）成分以外に光重合開始剤を使用するのが好ましい。光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタノール、ベンジルジメチルケタノール等のケタノール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等があり、単独或は2種以上を

組合せて用いることができる。さらに、光重合開始剤と共に、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル、ベンチル4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類の様な光増感剤を単独或は2種以上を組合せて用いることができる。

【0021】好ましい組合せは、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン（チバ・ガイギー社製、イルガキュアー907）と2, 4-ジエチルチオキサントン（日本化薬（株）製、カヤキュアーDET X）や2-イソプロピルチオキサントン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイドとの組合せ等である。

【0022】光重合開始剤の使用割合は、本発明の組成物中、0.5～20重量%が好ましく、特に好ましくは1～10重量%である。本発明の組成物には、（A）成分以外に、希釈剤を使用するのが好ましい。希釈剤の具体例としては、例えば有機溶剤及び/又は光重合性モノマーが使用できる。有機溶剤の代表的なものとしては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。

【0023】一方、光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート類、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又は、これらのエチレンオキサイド或はプロピレンオキサイド付加物の多価（メタ）アクリレート類、フェノキシエチル（メ

タ) アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ
(メタ) アクリレート等のフェノール類のエチレンオキ
サイド或はプロピレンオキサイド付加物の(メタ) アク
リレート類、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメ
チロールプロバントリグリシジルエーテル、トリグリシ
ジリイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの(メ
タ) アクリレート類、及びメラミン(メタ) アクリレー
ト等を挙げることができる。

【0024】前記の希釈剤は、単独又は2種以上の混合
物として用いられ、本発明の組成物に含まれる希釈剤の
量は組成物中、5～80重量%が好ましく、特に好まし
くは10～70重量%である。前記、希釈剤の使用目的
は、光重合性モノマーの場合は、(A)成分を希釈し、
塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するも
のであり、有機溶剤の場合は、(A)成分を溶解し希釈
せしめ、それによって液状として塗布し、次いで乾燥さ
せることにより造膜せしめるためである。従って用いる
希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触
方式或は非接触方式のいずれかの露光方式が用いられ
る。

【0025】本発明の組成物には(A)成分以外に硬化
成分を使用するのが好ましい。硬化成分としては、不飽
和二重結合を有しないものでそれ自身が熱や紫外線等
によって硬化するものや、本発明の組成物中の主成分で
ある(A)成分のカルボキシ基等と熱や紫外線等で反応
するものでも良い。具体的には、例えば、1分子中に1
個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(例えば、
油化シェル(株)製、エピコート1009、1031、
大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンN-305
0、N-7050、ダウケミカル社製、DER-642
U、DER-673MF等のビスフェノールA型エポキシ
樹脂、東都化成(株)製、ST-2004、ST-2
007等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都
化成(株)製、YDF-2004、YDF-2007等の
ビスフェノールF型エポキシ樹脂、坂本薬品工業

(株)製、SR-BBS、SR-TBA-400、東都
化成(株)製、YDB-600、YDB-715等の臭
素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、日本化薬(株)
製、EPPN-201、EOCN-103、EOCN-
1020、BREN等のノボラック型エポキシ樹脂、大
日本インキ化学工業(株)製、エピクロンN-880等
のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、油化
シェル(株)製、YL-931、YL-933等のアミ
ノ基含有エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業(株)
製、エピクロンTSR-601等のゴム変性エポキシ樹
脂、日本化薬(株)製、EBPS-200、大日本イン
キ化学工業(株)製、エピクロンEXA-1S14等の
ビスフェノールS型エポキシ樹脂、日本油脂(株)製、
ブレンマーDGT等のジグリシジルテレフタレート、日
産化学(株)製、TEPIC等のトリグリシジリイソシ

アヌレート、油化シェル(株)製、YX-4000等の
ビシレンノール型エポキシ樹脂、油化シェル(株)製、
YL-6056等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ダイ
セル化学工業(株)製、セロキサイド2021等の脂環
式エポキシ樹脂等を挙げることができる。)、メラミン
誘導体(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブト
キシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等。)、尿
素化合物(例えば、ジメチロール尿素等。)、ビスフェ
ノールA系化合物(例えば、テトラメチロール・ビスフェ
ノールA等。)、オキサゾリン化合物を挙げることがで
きる。

【0026】前記硬化成分の使用目的は、密着性、耐熱
性、耐メッキ性等のソルダーレジストとしての諸特性を
さらに向上させるものである。前記の硬化成分は、単独
又は2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物
に含まれる硬化成分の量は組成成分中、0～50重量%が
好ましく、特に好ましくは3～45重量%である。

【0027】前記硬化成分の中でエポキシ化合物を使用
する場合には、密着性、耐薬品、耐熱性等の特性をより
一層向上するためにエポキシ樹脂硬化剤を併用すること
が好ましい。このようなエポキシ樹脂硬化剤の具体例と
しては、例えば、四国化成工業(株)製、2MZ、2E
4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2MZ、2MZ
-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN
N、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-C
NS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4M
Z-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、
2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等のイミダゾ
ール誘導体：アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグ
アナミン類：ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレ
ンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニ
ルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、
メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類：これら
の有機酸塩及び/又はエポキシアダクト：三フッ化ホウ
素のアミン錯体：エチルジアミノ-S-トリアジン、
2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ
-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体
類：トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N
-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミ
ン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メ
チル)メラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ
フェノール)、テトラメチルグアニジン、m-アミノフ
ェノール等の三級アミン類：ポリビニルフェノール、ポ
リビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、
アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類：
トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ
ス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン
類：トリ-n-ブチル(2,5-ジヒドロキシフェニ
ル)ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチル
ホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類：ベンジ

ルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類：前記多塩基酸無水物：ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製、イルガキュアー261、旭電化(株)製、オプトマーSP-170等の光カチオン重合触媒：スチレン-無水マレイン酸樹脂：フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等の公知慣用の硬化剤類或は硬化促進剤類を単独又は2種以上混合して用いる。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、前記エポキシ化合物100重量部に対して、0.01~25重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~15重量部である。

【0028】本発明の組成物は、更に、密着性、硬度等の特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸アルミニウム、雲母粉等の公知慣用の無機充填剤が使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0~60重量%が好ましく、特に好ましくは5~40重量%である。

【0029】更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤、アスベスト、オルペン、ベントン、モンモリロナイト等の公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0030】又、アクリル酸エステル類等のエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類等の公知慣用のバインダー樹脂又はポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の光重合性オリゴマー類もソルダーレジストとして諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

【0031】又、本発明の組成物の引火性の低下のために水を添加することができる。水を添加する場合には、(A)成分のカルボキシル基をトリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、N, N-ジメチルアミノエ

チル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の3級アミノ基を有する(メタ)アクリレート化合物で造塩することにより、(A)成分を水に溶解するようにすることが好ましい。本発明の組成物は、配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合することにより得られる。

【0032】本発明の組成物は、レジストインキに有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等として使用できる。本発明のレジストインキ組成物は、例えば、次のようにして硬化し、硬化物を得る。即ち、プリント配線板にスクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により10~160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ(又は、接触しない状態で塗膜の上に置き)、次いで紫外線を照射し、未露光部分を希アルカリ水溶液(例えば、0.5~2%炭酸ソーダ水溶液等)で溶解除去(現像)した後、更に諸物性の向上のために、紫外線の照射及び/又は加熱(例えば、100~200℃で、0.5~1.0時間。)によって十分な硬化を行い硬化皮膜を得る。

【0033】本発明の組成物は、紫外線照射により容易に硬化する。本発明の組成物の紫外線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯等を用い紫外線を照射すればよい。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、合成例中の部は重量部である。

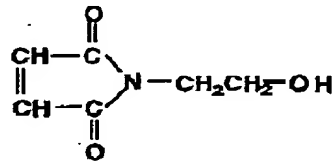
【0035】エステル化物(A)の合成例

合成例1

スチレン-無水マレイン酸共重合体「SMA1000」(ARCO社製、商品名、無水マレイン酸含有率50モル%)404部、ジエチレングリコールジメチルエーテル386.6部を仕込み80℃で加熱溶解後、2-ヒドロキシエチルアクリレート115.9部下記構造式のイミド化合物60部

【0036】

【化6】



【0037】メトキノンO.9部を仕込み、100℃で20時間反応させた。得られたエステル化物(A-1)は、固形分60%、固形分の酸価(mgKOH/g)83の粘稠

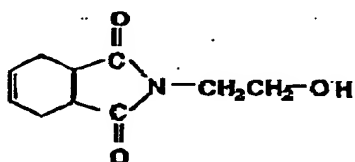
液体であった。

【0038】合成例2

90℃に加熱したジエチレングリコールジメチルエーテル242部に無水マレイン酸150部、シクロヘキシルマレイミド175部、メチルメタクリレート60部、アゾビスイソブチロニトリル3部及びイソオクチルメルカプトプロピオネート3部をジエチレングリコールジメチルエーテル150部に溶解したものを30分間で滴下した後、N₂ガス気流中にて90℃で2時間反応させた。次に、このようにして得られた共重合体溶液に2-ヒドロキシエチルアクリレート142部、下記構造式のイミド化合物59、6部、

【0039】

【化7】



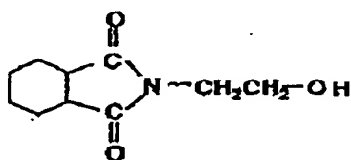
【0040】メチルヒドロキノン0、8部を仕込み、100℃で20時間反応し、エステル化物(A-2)を得た。生成物は固形分60%、固形分の酸価(mgKOH/g)145の粘稠液体であった。

【0041】合成例3

「SMA1000」404部、ジエチレングリコールジメチルエーテル395部を仕込み、80℃で加熱溶解後、2-ヒドロキシエチルアクリレート132部、下記構造式のイミド化合物56、2部、

【0042】

【化8】



【0043】メチルヒドロキノン1、0部を仕込み、100℃で20時間反応させた。得られたエステル化物(A-3)は、固形分60%、固形分の酸価(mgKOH/g)135の粘稠液体であった。

【0044】合成例4

「SMA1000」404部、ジエチレングリコールジメチルエーテル380部を仕込み、80℃で加熱溶解後、2-ヒドロキシエチルアクリレート165、5部、メチルヒドロキノン0、9部を仕込み、100℃で20時間反応させた。得られたエステル化物(A-4)は、固形分60%、固形分の酸価(mgKOH/g)140の粘稠液体であった。

【0045】実施例1~3、比較例1

表1に示す配合組成(数値は重量部である)に従ってレジストインキ組成物(イ)及び(ロ)を配合し、3本ロールミルでそれぞれ別々に混練し(イ)250gと

(ロ)70gを混合し、調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて20~30μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スリホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を85℃の熱風乾燥器で60分間乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置(株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用いて、紫外線を照射した(露光量350mJ/cm²)。次いで1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部を溶解除去した。その後、150℃の熱風乾燥器で40分加熱硬化を行い、得られた硬化膜を有する試験片について、密着性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、電解腐食耐性の試験を行った。それらの結果を表2に示す。

【0046】なお、試験方法及び評価方法は、次のとおりである。

(密着性)JIS D 0202の試験方法に従って硬化膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

◎・・・100/100で全く剥れないもの

○・・・100/100でクロスカット部が少し剥れたもの

△・・・50/100~90/100

×・・・0/100~50/100

【0047】(半田耐熱性)JIS C 6481の試験方法に従って、260℃の半田浴への試験片の10秒浸漬を3回又は2回行い、外観の変化を評価した。

(ポストフラックス耐性)10秒浸漬を3回行い、外観の変化を評価した。

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注)使用したポストフラックス(ロジン系):JIS C 6481に従ったフラックスを使用。

(レベラー用フラックス耐性)10秒浸漬を2回行い、煮沸水に10分浸漬後、外観の変化を評価した。

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注)使用したレベラー用フラックス:(株)メック製、W-121

【0048】(無電解金メッキ耐性)パターン形成されている銅スリホールプリント配線基板の銅面を表面処理(表面研磨(石井表記(株)製、砥粒No.270を使用してジェットスクラブ研磨)あるいは(石井表記(株)製、No.1200のロール状のバフ研磨)し、

水洗、乾燥したもの。)し、前記と同様にして、塗布→乾燥→露光→現像→加熱し試験片を得た。この試験片を用いて下記の工程のように無電解金メッキを行い、その試験片について外観の変化及びセロテープを用いたピーリング試験を行いレジストの剥離状態を判定した。

○・・・外観変化もなく、レジストの剥離も全くない
△・・・外観の変化はないが、レジストにわずかに割れがある

×・・・レジストの浮きが見られ、メッキ潜りが認められ、ピーリング試験でレジストの剥れが大きい。

【0049】無電解金メッキ工程

脱脂

試験片を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20%V/V水溶液）に3分間、浸漬

水洗

流水中に試験片を浸漬、3分間

ソフトエッチ

14. 3%wt、過硫酸アンモン水溶液に室温で試験片を3分間、浸漬

水洗

流水中に試験片を浸漬、3分間

酸浸漬

10%V/V、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬

水洗

流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間

触媒付与

試験片を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10%V/V水溶液）に7分間、浸漬

水洗

流水中に試験片を浸漬、3分間

【0050】無電解ニッケルメッキ

試験片を85℃、pH=4.6のニッケルメッキ液（（株）メルテックス製、メルプレートNi-865M、20%V/V、水溶液）に20分間、浸漬

酸浸漬

10%V/V、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬

水洗

10 流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間

無電解金メッキ

試験片を95℃、pH=6の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレス UP 15%V/V、シアン化金カリウム3%V/V、水溶液）に10分間、浸漬

水洗

流水中に試験片を浸漬、3分間

湯洗

60℃の温水に試験片を浸漬、3分間

20 十分に水洗後、水を良くきり乾燥し無電解金メッキした試験片を得る

【0051】（電解腐食耐性）試験片を、121℃、100%RH、2気圧の条件で直流で50Vの印加電圧で50時間放置し、試験片の外観の変化を評価した。

◎・・・外観に全く変化がないもの

○・・・レジスト硬化膜がやや変色しているもの

△・・・レジスト硬化膜の変色が大きく広がっているもの

30 ×・・・レジスト硬化膜の表面に白粉が見られ、全面に変色が広がっているもの

【0052】

【表1】

表1

基準組成

(イ)

エステル化合物 (A)	154部
光重合開始剤：イルガキュアー907	12部
カヤキュアーDET-X-S	0.5部
希釈剤：カルビトールアセテート	5部
ソルベッソ150	5部
KAYARAD DPHA	10部
その他：フューズレックス	5.4部
アエロジル380	5部
フタロシアニングリーン（着色顔料）	1.8部
ジシアンジアミド（エポキシ硬化剤）	1.0部
合計	250部

(ロ)

希釈剤：KAYARAD DPHA	10部
カルビトールアセテート	10部
ソルベッソ150	5部

硬化成分 : EOCN-104S
TEPIC
その他 : 硫酸バリウム

5部
20部
20部
70部

合計

【0053】合成例1~4で得られた樹脂の配合に対応して、合成例1~3で得られた樹脂を配合したものは、実施例1~3、合成例4で得られた樹脂を配合したものは、比較例1とした。

注) イルガキュア-907: テバ・ガイギー社製 光重合開始剤

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン

カヤキュア-DETX-S: 日本化薬(株)製 光重合開始剤 2,4-ジエチルチオキサントン

ソルベッソ150: エクソン化学(株)製 ソルベントナフサ

10

KAYARAD DPHA: 日本化薬(株)製 ジペンタエリスリトールヘキサ及びペンタアクリレート混合物
フューズレックス: 龍森(株)製 溶融シリカ
アエロジル380: 日本アエロジル(株)製 無水シリカ

EOCN-104S: 日本化薬(株)製 0-クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂

TEPIC: 日産化学(株)製 トリグリシジルエーテルイソシアヌレート

【0054】

【表2】

表2

	1	2	3	比較例 1
合成例で得たエステル化物	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
密着性	◎	◎	◎	◎
半田耐熱性 * 1	X	○	○	○
	Y	○	○	○
無電解金メッキ金耐性 * 2	x	○	○	x
	y	○	○	△
電解腐食耐性	○	○	○	x

【0055】

注) * 1 Xはポストフラックス耐性の評価結果

Yはレベラー用フラックス耐性の評価結果

* 2 xは銅面の表面研磨を砥粒No. 270の研磨剤で、ジェットスクラブ研磨を行った試験片の評価結果
yは銅面の表面研磨をNo. 1200のロール状バフ研磨を行った試験片の評価結果

【0056】表2から明らかなように、本発明のレジストインキ組成物の硬化物は、無電解金メッキ耐性及び電解腐食耐性に優れている。

【0057】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、パターンを形成したフィルムを通した選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによりソルダーレジストパターンの形成において、露光部の現像液に対する耐性を有し、得られた硬化物が無電解金メッキ耐性、電解腐食耐性に優れ、密着性、半田耐熱性等も十分に満足するものであり、特に液状ソルダーレジストインキ組成物に適している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H05K 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所